```
ANSWER 133 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS
 ΑN
      126:32323 CA
 ΤI
      Blends of polycarbonates and (meth)acrylic resins with good
      weather and cold impact resistance
 IN
      Saito, Akihiro; Myake, Hiroshi
      GE Plastics Japan Ltd., Japan
 PA
 SO
      Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.
      CODEN: JKXXAF
 DT
      Patent
 LA
      Japanese
 IC
      ICM C08L069-00
      ICS C08L069-00; C08K005-00; C08L033-06; C08L051-08; C08L067-00
 CC
      37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1
      PATENT NO.
                       KIND DATE
                                            APPLICATION NO.
 PΙ
      JP 08269314
                       A2
                             19961015
                                           JP 1995-101668
                                                             19950404
     Title blends, having heat resistance and moldability, and useful for
AR
      automobile parts, elec. or electronic device housing, and building
     materials, etc., comprise 100 parts mixts. of 1-99 parts
     polycarbonates and/or polyester-polycarbonates and 99-1
     parts (meth)acrylic resins, and 0.5-50 parts siloxane and alkyl
      (meth)acrylate polymer composite rubbers grafted by vinyl monomers.
Thus,
     a blend of Lexan (a bisphenol A polycarbonate) 65, Sumipex LG
      (PMMA) 20, Metablen S 2001 (Me methacrylate-Bu
     acrylate-dimethylsiloxane graft copolymer) 15, and UV 5411 (UV absorber)
     0.5 part was injection molded to give test pieces showing Izod impact
     strength 50 kg-cm/cm at -30.degree., and discoloration prevention under
     1000-h exposure to sunshine weatherometer.
     polycarbonate acrylic resin blend; siloxane acrylic rubber graft
     polymer; methyl methacrylate siloxane graft polymer; butyl acrylate
     siloxane graft polymer; cold impact resistance polycarbonate
     blend; weather resistance polycarbonate blend
ΙT
     Polysiloxanes, properties
     RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
        (graft polymers; polycarbonate-(meth)acrylic resin blends
        with good weather and cold impact resistance)
TΤ
     Impact-resistant materials
        (polycarbonate-(meth)acrylic resin blends with good weather
        and cold impact resistance)
ΙT
     Acrylic polymers, properties
     Polycarbonates, properties
     RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
        (polycarbonate-(meth)acrylic resin blends with good weather
        and cold impact resistance)
IT
     Polymer blends
     RL: PRP (Properties)
        (polycarbonate-(meth)acrylic resin blends with good weather
        and cold impact resistance)
IT
     Polyesters, properties
     Polyesters, properties
     RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
        (polycarbonate-; polycarbonate-(meth)acrylic resin
        blends with good weather and cold impact resistance)
IT
     Polycarbonates, properties
     Polycarbonates, properties
     RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
```

and cold impact resistance)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-269314

(43) Date of publication of application: 15.10.1996

(51)Int.CI.

COSI 69/00 CO8L 69/00 CO8K 5/00 CO8L 33/06 CO8L 33/06 CO8L 51/08 CO8L 67/00

(21)Application number : 07-101668

(71)Applicant : NIPPON G II PLAST KK

(22)Date of filing:

04.04.1995

(72)Inventor: SAITO AKIHIRO

MIYAKE HIROSHI

(54) POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition excellent in weather resistance, shock resistance and heat resistance and having excellent moldability by compounding a polycarbonate resin, etc. (meth)acrylic resi and a specific composite rubber graft copolymer.

CONSTITUTION: This resin composition comprises (A) 1-99 pts.wt. of a polycarbonate resin and/or a copolyester carbonate resin and (B) 99-1 pts.wt. of a (meth) acrylic resin, and further (C) a composite rubber graft copolymer in an amount of 0.5-50 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the total of the components and B. This composite rubber graft copolymer is obtained by grafting 30-95wt.% of a composite rubber containing a polyorganosiloxane and a polyalkyl (meth) acrylate with 5-70wt.% of a vinyl monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) polycarbonate system resin and/or copoly ester carbonate system resin 1 - 99 weight sections and (B) methacrylic system resin and/or acrylic resin 99 - 1 weight section -- containing -- further -- a total of 100 of (A) and (B) A resin constituent containing a compound rubber system graft copolymer 0.5 in which a vinyl system monomer comes to carry out a graft to compound rubber containing (C) polyorganosiloxane and poly alkyl (meta) acrylate to t weight section - 50 weight sections.

[Claim 2] (C) A resin constituent according to claim 1 with which the poly alkyl (meta) acrylate rubber component i contained at 97 - 10% of the weight of a rate in compound rubber of a compound rubber system graft copolymer to 3 90 % of the weight of polyorganosiloxane rubber components.

[Claim 3] (C) A resin constituent according to claim 1 or 2 with which a vinyl system monomer is contained at 5 - 70 of the weight of a rate in a compound rubber system graft copolymer to 30 - 95 % of the weight of compound rubber [Claim 4] furthermore, the (D) ultraviolet ray absorbent -- a total of 100 of (A) and (B) the weight section -- receivin - a resin constituent of 0.01 - 10 weight **** rare ******** 1-3 given in any 1 term.

[Translation done.]

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001

[Industrial Application] This invention relates to the resin constituent of a polycarbonate (PC may be called hereafter) system. [0002]

[Description of the Prior Art] Recently, in large uses, such as housing of automobile exterior parts, and an electron and an electrical machin and apparatus, and building materials, a molding material with which are satisfied of both weatherability shock resistance thermal resistance and a moldability is called for. If PC system resin excellent in thermal resistance and shock resistance and acrylic (meta) resin excellent in weatherability and a moldability are blended, it can be said that these properties are satisfied with sufficient balance and it becomes desirable combination. However, sufficient impact strength was not obtained only by blending PC system resin and acrylic (meta) resin.

[0003] Moreover, it is known by adding polymethylmethacrylate (PMMA being called) resin to PC resin that the mold goods of pearly luste will be obtained (JP,43-13384,B).

[0004] The attempt which adds ABS plastics, MBS resin, or acrylic rubber for the purpose of shock-proof amelioration of the blend with PC system resin and PMMA resin is known (JP,55-7864,B, JP,57-41507,B). However, although impact strength is improved when ABS plastic MBS resin, etc. are added, weatherability is bad and there is a problem in using it for various kinds of sheathing uses. Moreover, since the impact strength under low temperature falls rapidly when acrylic rubber is added, a limit will be received in the use.

[0005] Then, this invention aims at offering the constituent of PC system resin / (meta) acrylic resin with which are satisfied of both weatherability shock resistance (shock resistance especially in low temperature) thermal resistance and a moldability. [0006]

[Means for Solving the Problem] This invention contains (A) polycarbonate system resin and/or copoly ester carbonate system resin 1 - 99 weight sections and (B) methacrylic system resin and/or acrylic resin 99 - 1 weight section. Furthermore, a total of 100 of (A) and (B) As opposed to the weight section (C) A resin constituent containing the compound rubber system graft copolymer 0.5 in which a vinyl system monomer comes to carry out a graft to compound rubber containing polyorganosiloxane and poly alkyl (meta) acrylate - 50 weight sections offered.

[0007] In this invention, components (A) are polycarbonate system resin and/or copoly ester carbonate system resin. A polycarbonate used in this invention is aromatic series gay - or a KO-polycarbonate which an aromatic series dihydroxy compound and a carbonate precursor are made to react, and is obtained. Moreover, a polycarbonate may branch.

[0008] Generally polycarbonate system resin is a degree type. : [0009]

[Formula 1] (-O-A-O-C(=O)-)

It characterizes as what has the repeat structural unit shown by (the inside of the above-mentioned formula and A are the divalent residue of aromatic series dihydroxy compound). The aromatic series dihydroxy compound used is an aromatic compound of the single nucleus or polykaryotic which contains two hydroxy groups as a functional group, and the each couples directly with the carbon atom of a nucleus. As aromatic series dihydroxy compound, there is especially no limit and it can use various well-known things. As an example, it is a degree typ [0010]

[Formula 2]

$$HO \longrightarrow (X)_d \longrightarrow OH$$

(Ra and Rb are the hydrocarbon groups of a halogen atom or monovalence independently among the above-mentioned formula, respectively X -(Rc-) C(-Rd)-, -C(=Re)-, -O-, - It is S-, -SO-, or -SO2-, and is Rc. And Rd They are a hydrogen atom or a univalent hydrocarbon group independently, respectively. Re a divalent hydrocarbon group -- it is -- p and q -- respectively -- becoming independent -- the integer of 0-4 is -- d -- 0 or 1 -- it is -- the compound shown is mentioned. Specifically Screw (4-hydroxyphenyl) methane, 1, and 1-screw (4-hydroxyphene ethane, 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane (the so-called bisphenol A), 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) butane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxy-3 five - dimethylphenyl) propane, 1 and 1-screw (4-hydroxy-t-buthylphenyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxy-3-BUROMO phenyl) propane, Screw (hydroxy aryl) alkanes, such as 2 and 2-screw (4-hydroxy aryl) cycloalkanes; 4 4'- Dihydrox

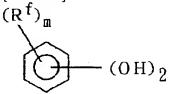
h

g cg b

eb cg e e

diphenyl ether, 4 4' - Dihydroxy diaryl ether, such as dihydroxy -3 and the 3'-dimethylphenyl ether; 4 4' - Dihydroxydiphenyl sulfide, 4 4' - Dihydroxydiphenyl sulfoxide, 4 4' - Dihydroxydiphenyl sulfoxydiaryl sulfoxes, such dihydroxy -3 and a 3'-dimethylphenyl sulfone, 4 4' - Although biphenol etc. can be mentioned, it is not limited to these. In these, 2 and 2-scr (4-hydroxyphenyl) propane is used especially preferably. As aromatic series dihydroxy compounds other than the above, it is a degree type [0011]

[Formula 3]



The compound shown by (Rf is the hydrocarbon group of 1-10 carbon numbers, its halogenide, or a halogen atom independently among the above-mentioned formula, respectively, and m is the integer of 0-4) can be used. As such a compound, for example Resorcinol and 3-methy resorcinol, 3-ethyl resorcinol, 3-propyl resorcinol, 3-butyl resorcinol, 3-t-butyl resorcinol, 3-phenyl resorcinol, 3-cumyl resorcinol, Substitu resorcinol; catechols, such as 2, 3, 4, 6-tetrafluoro resorcinol, 2, 3 and 4, and 6-tetrabromo resorcinol; A hydroquinone, And 3-methyl hydroquinone, 3-ethyl hydroquinone, 3-propyl hydroquinone, 3-butyl hydroquinone, a 3-t-butyl hydroquinone, 3-phenyl hydroquinone, 3-cumyl hydroquinone, 2, 3 and 5, a 6-tetramethyl hydroquinone, 2, 3 and 6-tetra--t- Substitute hydroquinone; and degree types, such a butyl hydroquinone, 2, 3 and 5, 6-tetrafluoro hydroquinone, 2, 3 and 5, and 6-tetrabromo hydroquinone: [0012] [Formula 4]

2, 2, 2', 2'-tetrahydro which are come out of and shown - 3, 3, 3', 3' - Tetramethyl - 1, 1'-Spirobi-[1H-indene]-7, 7'-diol, etc. can also be used [0013] These aromatic series dihydroxy compounds may be used independently, or two or more sorts may be combined and they may be us [0014] The well-known manufacture method can be used for manufacture of a polycarbonate, for example, the ester exchange reaction of ** aromatic series dihydroxy compound and the carbonate precursor (for example, carbonic acid diester) is carried out to it in the state of melti and the method (especially interface method) to which an aromatic series dihydroxy compound and a carbonate precursor (for example, phosgene) are made to react in the method; ** solution which compounds a polycarbonate is mentioned to it. these manufacture methods --JP,2-175723,A, JP,2-124934,A, and a U.S. Pat. No. 4,001,184 specification -- said -- the 4,238,569th a number specification -- said -- the 4,238,597th a number specification -- said -- the 4,474,999th It is indicated by the number specification etc. ** In a method, the thing of a publication can be preferably used for above-mentioned JP,2-175723,A, above-mentioned JP,2-124934,A, etc. about carbonic acid diester, a catalyst, etc. which are used. The compound which diphenyl carbonate, JITORIRU carbonate, screw (chlorophenyl) carbonate, m-cresyl carbonate, dinaphthyl carbonate, screw (diphenyl) carbonate, diethyl carbonate, dimethyl carbonate, dibutyl carbonate, dicyclohexyl carbon etc. were mentioned, for example, and the applicant for this patent proposed in JP,4-175368,A as a desirable catalyst as such carbonic acid diester, for example can be used. As an example, it is (a). The organic-acid salt, an inorganic-acid salt, an oxide, a hydroxide, a hydride, or a alcoholate of metals, such as alkali metal and alkaline earth metal, etc. is mentioned. As an example of these compounds, a sodium hydroxid a potassium hydroxide, A lithium hydroxide, a sodium hydrogencarbonate, a potassium hydrogencarbonate, a carbonic acid hydrogen lithiu A sodium carbonate, potassium carbonate, a lithium carbonate, sodium acetate, potassium acetate, An acetic-acid lithium, a sodium stearate stearin acid potassium, Lithium stearate, a sodium borohydride, a lithium borohydride, Phenyl-ized boron sodium, sodium benzoate, a benzo acid potassium, A benzoic-acid lithium, disodium hydrogenphosphate, the potassium phosphate, Phosphoric-acid hydrogen 2 lithium, the disodium salt of bisphenol A, 2 potassium salt, 2 lithium salt, the sodium salt of a phenol, potassium salt, lithium salt, etc.; A calcium hydroxide, A barium hydroxide, a magnesium hydroxide, a strontium hydroxide, calcium hydrogencarbonate, Barium hydrogen carbonate, carbonic acid hydrogen magnesium, carbonic acid hydrogen strontium, Although a calcium carbonate, a barium carbonate, a magnesium carbonate, a strontium carbonate, calcium acetate, barium acetate, magnesium acetate, strontium acetate, stearin acid strontium, etc. can be mentioned, it is not limited to these. These compounds may be used independently and may combine two or more sorts. These alkali metal compounds and/or 10-8 to ten - three mols of 10-7 to ten - six mols of alkaline earth metal compounds are especially used preferably to one mol of aromatic series dihydroxy compounds in the amount of 10-7 to 8xten - seven mols,

[0015] Moreover, as a catalyst, it is (b) in the above-mentioned alkali metal compound and/or an alkaline-earth-metal compound. A basic compound may be used. As an example of a basic compound, on a nitrogen-containing compound and a concrete target, tetramethylammon hydroxide, Tetraethylammonium hydroxide, tetrabutylammonium hydroxide, The ammonium hydroxide which has alkyl, aryl, or ARUKA radicals, such as trimethyl benzyl ammonium hydroxide; A trimethylamine, Tertiary amine, such as triethylamine, dimethyl benzylamine, a

triphenylamine; A methyl group, The 2nd class which has aryl groups, such as alkyl groups, such as an ethyl group, a phenyl group, and a toluyl radical, etc., or 1 class amines; ammonia; Tetramethylammonium borohydride, Although basic salt, such as tetrabutylammonium borohydride, tetrabutylammonium tetraphenyl borate, and tetramethylammonium tetraphenyl borate, can be mentioned, it is not limited to these. Especially ammonium hydroxide is [among these] desirable. These basic compounds may be used independently and may combine or more sorts.

[0016] The above-mentioned (a) An alkali metal compound and/or an alkaline-earth-metal compound, and (b) If the combination which consists of a nitrogen-containing basicity compound is used as a catalyst, the polycarbonate of the amount of macromolecules can be obtain in high polymerization activity.

[0017] Or it is (a) as a catalyst. An alkali metal compound and/or an alkaline-earth-metal compound, and (b) A nitrogen-containing basicity compound and (c) The combination which consists of a boric acid and/or the ester of boric acid can be used. It is (a) when using the catalyst which consists of such combination. It uses in an amount which described above the alkali metal compound and/or the alkaline-earth-metal compound, and is (b). It is desirable to use especially 10-6 to ten - one mol of nitrogen-containing basicity compounds in the amount of 10-5 ten - two mols to one mol of aromatic series dihydroxy compounds. (c) As a boric acid or the ester of boric acid, it is a general formula. [0018]

[Formula 5] B (OR) n The compound shown by (OH)3-n (R is a hydrogen atom, an aliphatic hydrocarbon radical, an alicyclic hydrocarbon radical, or an aromatic hydrocarbon radical among a formula, and n is the integer of 1-3) is desirable. As an example, a boric acid, trimethyl borate, boric-acid triethyl, boric-acid tributyl, boric-acid trihexyl, boric-acid triheptyl, boric-acid triphenyl, boric-acid triphenyl, boric-acid triphenyl, boric-acid triphenyl, boric-acid triphenyl, boric-acid triphenyl, boric-acid triphenyl is [among these] desirable. (c) It is the above (a) about a boric acid and/or the ester of boric acid. And (b) When using it as a catalyst, as for especially the amount, it is desirable that 10-6 to ten - one mol is 10 to ten - two mols to one mol of aromatic series dihydroxy compounds.

[0019] As a carbonate precursor used in the method of the above-mentioned **, halogenation carbonyl, diaryl carbonate, and bis-halo forma are mentioned, for example, and any may be used. As halogenation carbonyl, a carbonyl bromide, carbonyl chlorides (the so-called phosgen and such mixture are mentioned, for example. As aryl carbonate, diphenyl carbonate, JITORIRU carbonate, screw (chlorophenyl) carbonate m-cresyl carbonate, dinaphthyl carbonate, screw (diphenyl) carbonate, etc. are mentioned, for example. moreover -- as bis-halo formate -- th bis-chloro formate of aromatic series dihydroxy compounds, such as 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxy five - dichlorophenyl) propane and a hydroquinone, -- or -- bis--- bis-chloro formate or bis-BUROMO formate of glycols, such as BUROM formate; ethylene glycol, etc. is mentioned. Although each above-mentioned carbonate precursor is useful, a carbonyl chloride (namely, phosgene) is desirable.

[0020] The polycarbonate which branched in random thermoplastic in the amount of macromolecules can also be used, and such a polycarbonate can be manufactured by making a polyfunctional aromatic compound react with the above-mentioned aromatic series dihydro compound and the above-mentioned carbonate precursor. the example of a useful polyfunctional aromatic compound -- a U.S. Pat. No. 3,028,365 specification -- said -- the 3,334,154th a number specification -- said -- the 4,001,184th a number specification -- and -- said -- the 4,131,575th A number specification has a publication. As such a polyfunctional aromatic compound, for example 1, 1, and 1-tris (4-hydroxyphenyl) ethane, 2, 2', 2" - Tris (4-hydroxyphenyl) triisopropyl benzene, alpha-methyl-alpha, alpha', alpha'-tris (4-hydroxyphenyl) Four - Diethylbenzene, alpha, alpha', alpha''-tris (4-hydroxyphenyl) - 1, 3, 5 - Triisopropyl benzene, Phloroglucine, 4, 6-dimethyl - 2, 4, 6 Tori (4-hydroxyphenyl) heptane - 2, 1, 3, 5-Tori (4-hydroxyphenyl) benzene, A 2 and 2-screw-[4 and 4-(4 and 4'-dihydroxy phenyl)cyclohexyl]-propane, trimellitic acid, trimellitic acid trichloride, 1 and 3, 5-benzene tricarboxylic acid, pyromellitic acid, etc. are mentioned
[0021] copoly ester carbonate system resin -- itself -- well-known -- for example, a U.S. Pat. No. 3,028,365 specification -- said -- the
3,334,154th a number specification -- said -- the 3,275,601st a number specification -- said -- the 3,915,926th a number specification -- said
the 3,030,331st a number specification -- said -- the 3,169,121st a number specification -- said -- the 3,027,814th a number specification -- said -- the 4,188,314th It is indicated by the number specification.

[0022] Generally, an interfacial polymerization is desirable although processes, such as an interfacial polymerization (namely, boundary separation), an ester interchange, solution polymerization, and a melting polymerization, can perform manufacture of copoly ester carbonate system resin. For example, set in a desirable process and the suitable solvents (for example, methylene chloride etc.) of water immiscibility made to dissolve or distribute reagin, and reagin is contacted to a carbonate precursor (for example, phosgene), making suitable catalysts (fo example, triethylamine etc.) and a causticity aqueous solution (for example, NaOH aqueous solution) exist, and adjusting pH conditions. an aromatic series dihydroxy compound with which the polycarbonate described the reagin to be used by the way, a carbonate precursor, and a line — it is the carboxylic acid of two functionality currently conventionally used for manufacture of polyester. As a 2 functionality carboxy acid which can be used, both aliphatic series dicarboxylic acid aromatic series dicarboxylic acid and aliphatic series-aromatic series dicarboxylic acid can be used. Such a 2 functionality carboxylic acid is known well, for example, a U.S. Pat. No. 3,169,121 specification ha indication. Such an example of representation of 2 functionality carboxylic acid is a degree type. : [0023]

[Formula 6] R1 among the R1-(R2)x-COOH[above-mentioned type a carboxyl group or hydroxyl -- expressing -- R2 alkylene group; -- alkylidene radical; -- the alkylene containing an ethylene nature partial saturation radical -- alkylidene or alicyclic radical aromatic series radical (for example, phenylene group, biphenylene radical, etc.); -- two or more aromatic series radicals (for example, an alkylene group --) connected through association of non-aromaticity Two phenyl groups connected by the alkylidene radical etc.; expressing divalent aralkyl radicals (for example, a tolylene radical, a xylylene radical, etc.), x areR1. When it is hydroxyl, it is 1, and it is R1. It is sho by] which is 0 or 1 when it is a carboxyl group. As desirable dicarboxylic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, a terephthalic acid, isophtha acid, etc. are mentioned.

[0024] Moreover, the copoly ester carbonate of specific structure which was indicated by JP,4-249569,A can also be used as a component (A [0025] Next, especially the acrylic (meta) resin used as a component (B) cannot be limited, well-known methacrylic system resin and acryli resin can be used for it, for example, the object for commercial injection molding and the material for extrusion molding can usually be used

for it.

[0026] (Meta) Acrylic resin is the polymer or copolymer obtained by carrying out the polymerization of at least one sort of an acrylic mono and an methacrylic system monomer. As an acrylic monomer or an methacrylic system monomer, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, hexyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate phenyl (meta) acrylate, etc. are mentioned, for example. It is methyl methacrylate especially preferably. Moreover, acrylic (meta) resin can contain styrene system monomers (for example, styrene, alpha methyl styrene, p-methyl styrene, etc.), vinylcyanide monomers (for example acrylonitrile etc.), etc. as a copolymerization component as the 3rd component further other than the above-mentioned acrylate (meta) monomer.

[0027] (Meta) although especially a limit does not have the molecular weight of acrylic resin -- 1,000-2,000,000 desirable -- more -- desirab - 10,000-300,000 it is .

[0028] (Meta) Acrylic resin can be obtained by the well-known manufacture method, and a radical polymerization, a bulk polymerization, solution polymerization, a suspension polymerization, etc. are known as the manufacture method.

[0029] the above-mentioned component (A) and (B) -- 1 - 99 weight section -- receiving -- 99 - 1 weight section -- (B)97-3 weight section combination is preferably carried out to 3 - 97 weight section. If there is (too little A), thermal resistance and shock resistance will fall, and there is (too little B), weatherability and a moldability will fall.

[0030] Next, a component (C) is a compound rubber system graft copolymer with which it comes to carry out the graft polymerization of on sort or two sorts or more of vinyl system monomers to the compound rubber which has the structure where the compound unification of a polyorganosiloxane rubber component and the poly alkyl (meta) acrylate rubber component is carried out by becoming entangled by turns [0031] Such a compound rubber system graft copolymer can be manufactured using the method indicated by JP,64-79257,A.

[0032] It is suitable to manufacture such compound rubber by the emulsion-polymerization method. Since the latex of polyorganosiloxane rubber is prepared first and then impregnation of the monomer for composition of alkyl (meta) acrylate rubber is carried out to the rubber particle of a polyorganosiloxane rubber latex, it is desirable to carry out the polymerization of the monomer for composition of alkyl (meta) acrylate rubber.

[0033] A polyorganosiloxane rubber component can be prepared according to an emulsion polymerization using the ORGANO siloxane and cross linking agent (I) which are shown below, and can use a graft decussation agent (I) together further in that case.

[0034] As an ORGANO siloxane, chain-like ORGANO siloxanes, such as dimethylsiloxane, are mentioned, for example. Moreover, variou kinds of desirable annular ORGANO siloxanes of 3 - 6 member ring can also be used more than 3 member rings. For example, hexa methyl cyclotrisiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, decamethyl cyclopentasiloxane, a dodeca methyl cyclohexa siloxane, trimethyl triphenyl cyclotetrasiloxane, tetramethyl tetra-phenyl cyclotetrasiloxane, octaphenyl-cyclo tetrasiloxane, etc. are mentioned.

[0035] It is independent, or two or more sorts can be mixed and these ORGANO siloxanes can be used. These amount used is 70 % of the weight or more still more preferably 50% of the weight or more among a polyorganosiloxane rubber component preferably.

[0036] As a cross linking agent (I), they are the silane system cross linking agent of three functionality or four functionality, for example, trimethoxy methylsilane, TORIETOKISHI phenylsilane, a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, and tetra--n-. Propoxysilane, tetra-butoxysilane, etc. can be used. Especially the cross linking agent of four functionality is desirable, and especially a tetra-ethoxy silane is desirable also in this. A cross linking agent may be used independently and may be used together two or more sorts. The amount of the cros linking agent used has 0.1 - 30 desirable % of the weight among a polyorganosiloxane rubber component.

[0037] As a graft decussation agent (I), it is a degree type. : [0038]

[Formula 7]

CH2 = C(R2) - COO - (CH2) p - SiR1 n O(3-n)/2 (I-1)

[0039]

[Formula 8]

CH2 =CH-SiR1 n O(3-n)/2 (I-2)

or [0040]

[Formula 9]

HS-(CH2)p -SiR1 n O(3-n)/2 (I-3)

The compound which can form the unit shown by (R1 expresses phenyl groups, such as a low-grade alkyl group, for example, a methyl group an ethyl group, and a propyl group, among the above-mentioned formula, R2 expresses a hydrogen atom or a methyl group, n expresses 0, 1, 2, and p expresses the integer of 1-6) is used. Since the (meth)acryloyloxy siloxane which can form the unit of the above-mentioned formula 1) has high graft efficiency, it can form an effective graft chain and is advantageous at the point of discovering high shock resistance. In addition, especially a methacryloyloxy siloxane is desirable as what can form the unit of a formula (I-1). As an example of a methacryloylox siloxane, beta-methacryloyloxyethyl dimethoxymethylsilane, gamma-methacryloyloxy propyl methoxy dimethylsilane, gamma-methacryloyloxypropyl dimethoxymethylsilane, gamma-methacryloyloxypropyl ethoxy diethylsilane gamma-methacryloyloxypropyl diethoxy methylsilane, delta-methacryloyloxybutyl diethoxymethylsilane, etc. are mentioned. These may b used independently and may be used together two or more sorts. The amount of the graft decussation agent used is 0 - 10 % of the weight among a polyorganosiloxane rubber component preferably.

[0041] manufacture of the latex of this polyorganosiloxane rubber component -- for example, a U.S. Pat. No. 2891920 specification -- said - the 3294725th The method indicated by the number specification etc. can be used. It is desirable to manufacture in operation of this inventio by the method of carrying out shearing mixing of the mixed solution of a graft decussation agent (I) to water using a homogenizer etc. unde existence of sulfonic-acid system emulsifiers, such as alkylbenzene sulfonic acid and an alkyl sulfonic acid, by the ORGANO siloxane, the cross linking agent (I), and request, for example. Since alkylbenzene sulfonic acid also serves as a polymerization initiator at the same time acts as an emulsifier of the ORGANO siloxane, it is suitable. Under the present circumstances, since an effect is to maintain polymer to

stability in case graft polymerization is performed when the metal salt of alkylbenzene sulfonic acid, the metal salt of an alkyl sulfonic acid, etc. are used together, it is desirable.

[0042] Next, the poly alkyl (meta) acrylate rubber component which constitutes the above-mentioned compound rubber is compoundable us the alkyl (meta) acrylate, cross linking agent (II), and graft decussation agent (II) which are shown below.

[0043] As alkyl (meta) acrylate, alkyl methacrylate, such as alkyl acrylate, such as methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propylacrylate, n-butyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate, and hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, and n-lauryl methacrylate, is mentioned, for exampl and use of n-butyl acrylate is especially desirable.

[0044] As a cross linking agent (II), ethylene glycol dimethacrylate, propylene glycol dimethacrylate, 1, 3-butylene-glycol dimethacrylate, 1 and 4-butylene-glycol dimethacrylate etc. is mentioned, for example.

[0045] As a graft decussation agent (II), allyl compound methacrylate, a triaryl SHIANU rate, triallyl isocyanurate, etc. are mentioned, for example. Allyl compound methacrylate can also be used as a cross linking agent. These cross linking agents and a graft decussation agent m be used independently, and may be used together two or more sorts. The amount of the sum total used of these cross linking agents and a gr decussation agent is 0.1 - 20 % of the weight among the poly alkyl (meta) acrylate rubber component preferably.

[0046] After adding the above-mentioned alkyl (meta) acrylate, a cross linking agent, and a graft decussation agent into the latex of the polyorganosiloxane rubber component neutralized by addition of the aqueous solution of alkali, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and a sodium carbonate, and carrying out impregnation to a polyorganosiloxane rubber particle, the polymerization of the poly a (meta) acrylate rubber component makes the usual radical polymerization initiator act, and is performed. The bridge formation mesh of the alkyl (meta) acrylate rubber involved mutually is formed in the bridge formation mesh of polyorganosiloxane rubber with advance of a polymerization, and the latex of the compound rubber of the polyorganosiloxane rubber component and the poly alkyl (meta) acrylate rubbe component inseparable on parenchyma is obtained. In addition, on the occasion of operation of this invention, the compound rubber to whice the main frame of a polyorganosiloxane rubber component has the repeat unit of dimethylsiloxane as this compound rubber, and the main frame of the poly alkyl (meta) acrylate rubber component has the repeat unit of n-butyl acrylate is used preferably.

[0047] Thus, a vinyl system monomer and graft copolymerization are possible for the compound rubber prepared according to the emulsion polymerization. The gel content which extracted this compound rubber at 90 degrees C by toluene for 12 hours, and measured it is desirable it being 80 % of the weight or more.

[0048] Moreover, as for the rate of the polyorganosiloxane rubber component in the above-mentioned compound rubber, and the poly alkyl (meta) acrylate rubber component, it is desirable that the former is [the latter] 97 - 10 % of the weight to 3 - 90 % of the weight, and the me particle diameter of compound rubber is 0.08-0.6. It is desirable that it is mum.

[0049] As a vinyl system monomer which carries out graft polymerization to the above-mentioned compound rubber, various vinyl system monomers, such as vinylcyanide compounds, such as acrylic ester; acrylonitrile, such as methacrylic ester; methyl acrylate, such as aromatic series alkenyl compound; methyl methacrylate, such as styrene, alpha methyl styrene, and vinyltoluene, and 2-ethylhexyl methacrylate, ethy acrylate, and butyl acrylate, and a methacrylonitrile, can be mentioned, and it is independent, or two or more sorts of these can be combined and can be used. Especially a desirable vinyl system monomer is methyl methacrylate.

[0050] When a vinyl system monomer is contained at 5 - 70% of the weight of a rate to the 30 - 95 % of the weight of the above-mentioned compound rubber, it is desirable.

[0051] A compound rubber system graft copolymer (C) adds the above-mentioned vinyl system monomer to the latex of the above-mention compound rubber, and with radical polymerization technology, the compound rubber system graft copolymer latex which is made to carry o polymerization and is obtained can be supplied in the hot water which dissolved metal salts, such as a calcium chloride or magnesium sulfat salting-out and by solidifying, it can dissociate and it can collect them in one step or multistage.

[0052] Such a compound rubber system graft copolymer (C) is commercially more nearly available than for example, Mitsubishi Rayon Co Ltd. as meta-BUREN S-2001.

[0053] The above-mentioned (Component C) compound rubber system graft copolymer is a total of 100 of (A) and (B). It is 0.5 to the weight section. It is blended below 40 weight sections preferably more than 1 weight section and below 50 weight sections more than the weight section. If there are few amounts of a component (C) than the above-mentioned range, the effect of this invention will not be demonstrated, if [than the above-mentioned range] more, rigidity and a moldability will fall.

[0054] To the constituent of this invention, it is a component (D) ultraviolet ray absorbent still more nearly arbitrarily (A) and a total of 100 (B) 0.01-10 weight section combination can be carried out to the weight section. The ultraviolet ray absorbent is well-known in itself, and c use a commercial item. As an ultraviolet ray absorbent, a benzotriazol system compound, a hydroxy benzophenone system compound, a salicylate system compound, etc. are mentioned. As such a compound, for example 2-(2'-hydroxy-5'-t-octyl phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3', 5' - JI t-buthylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-5'-t-buthylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3', 5' - JI t-buthylphenyl)-5 - Chlorobenzo triazole, 2-(2'-hydroxy-3'-t-butyl-5- methylphenyl)-5 - Chlorobenzo triazole, two two -- '- hydroxy one - three -- '- five -- '- a screw (alpha and alpha-dimethylbenzyl) -- phenyl --] -- benzotriazol -- two - hydroxy one -- a benzophenone -- two - ethoxy - two -- '- ECHIRUOKIZAKKU -- acid -- bis--- an anilide -- etc. -- mentioning -- having - Although it is independent, and two or more sorts of these can be combined and can be used as an ultraviolet ray absorbent, it is not limited to these.

[0055] To the resin constituent of this invention, a hindered amine system stabilizer (HALS), a hindered phenol system stabilizer, a phosphi system stabilizer, etc. can be used together still more nearly arbitrarily. As an example of such a stabilizer, screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - piperidyl) sebacate, Octadecyl 3-(3 5 [- Hydroxyphenyl] - G t - butyl -4) propionate, Tetrakis (2, 4-G t - butylphenyl) 4, 4' - It is independent, or biphenylene diphosphonate, tris (2, 4-G t - buthylphenyl) phosphite, etc. can be mentioned, and two or more sorts of these c be used, combining them. The above-mentioned stabilizer is a total of 100 of (A) and (B). It can be blended in the amount below 1 weight section to the weight section, and is 0.0005-0.5 preferably. A weight mix is carried out.

[0056] In the resin constituent of this invention, a pigment, a color, reinforcing materials (a metal fiber, a metal flake, carbon fiber, etc.),

bulking agents (talc, carbon black, a silica, titanium oxide, etc.), a weathering agent, lubricant, a release agent, a crystalline-nucleus agent, a plasticizer, a fluid amelioration agent, an antistatic agent, a flame retarder, etc. can be further added other than the above-mentioned component, corresponding to the purpose of use.

[0057] There is especially no limit in the method for manufacturing the resin constituent of this invention, and the usual method can use it fo satisfaction. However, generally melting alligation is desirable. Although use of a little solvent is also possible, generally it is unnecessary. Especially as equipment, an extruder, a Banbury mixer, a roller, a kneader, etc. can be mentioned as an example, and these are operated bate wise or continuously. Especially the mixed sequence of a component is not limited.

[Example] Hereafter, although an example explains this invention in more detail, this invention is not limited to these.

[0059] In addition, the following compound was used in the example.

Component (A)

PC: The aromatic series polycarbonate manufactured from bisphenol A and a phosgene, intrinsic viscosity measured at 25 degrees C among methylene chloride 0.50 dl/g (trademark; Lexan, Japanese JII plastics company make)

Component (B)

PMMA: Polymethylmethacrylate resin (trademark; SUMIPEKKUSU LG, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make)

Component (C)

A meta-BUREN S-2001(trademark):methyl-methacrylate-butyl-acrylate-dimethylsiloxane copolymer, comparison component ABS plastics Mitsubishi Rayon Co., Ltd.: Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (trademark; UX 050, the Ube sycon incorporated company make) MBS resin: Methyl methacrylate-Butadiene Styrene (money ace B56, KANEKA, Inc. make)

Acrylic rubber: EXL2311, arbitration component ultraviolet ray absorbent:2made from KUREHA, Inc.-(2'- hydroxy-5'-t-octyl phenyl) benzotriazol (UV5411, Cyanamid make)

White pigments: TiO2.

[0060] Each component of the rate (weight section) shown in one to example 1 and example of comparison 3 table 1 and the white-pigment (TiO2) 1 weight section are mixed, and they are 260 ** and 150 rpm. It extruded with the set-up biaxial extruder (30 mm), and the pellet wa created. The obtained pellet was injection molded on laying temperature 260 ** and conditions with a die temperature of 60 degrees C. Abo the obtained mold goods, Izod impactive strength was measured and the weathering test was performed. A result is shown in a table 1. [0061] In addition, each trial was performed by [as being the following].

(1) Izod-impactive-strength ASTM D256 -- following -- 1/8" -- Izod impactive strength with a notch was measured at -30 degrees C. (2) After a 1000-hour exposure and compared with exposure before, the degree of discoloration was investigated using weathering test sunshine weather, O, and meter (SWOM) the condition 63 degrees C and with a rainfall. The color difference before and behind a weatherin test (deltaE) was measured with the spectrophotometer (the Hitachi make, CA35).

[A table 1]

表 1

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
成分 (重量部)				
(A) PC	65	65	65	6 5
(B) PMMA	20	20	20	20
(C) メタプレンS-2001	15	_	_	-
ABS 樹脂	-	15	-	-
MBS 樹脂	_	_	15	-
アクリルゴム	-	-	_	15
紫外線吸収剤	0.5	0. 5	0.5	0.5
アイゾット衝撃強度				
(Kg·cm/cm)	50	52	53	11
破壞状態*	D	D	D	В
耐候試験				
ΔΕ	6.5	16.0	16.2	7. 0

* D= ductile fracture (Ductile) and B= brittle fracture (Brittle) [0063]

[Effect of the Invention] The resin constituent of this invention is excellent in both the weatherability and shock resistance that ran short in conventional PC system resin / (meta) acrylic resin blend. Therefore, the resin constituent of this invention is very useful in a use like housin of the use as which these properties are required especially building materials, automobile exterior parts, and an electron and an electrical machinery and apparatus.

[Translation done.]

g cg b

eb cg e e

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平8-269314

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.CL*	識別記号	庁内整理番号	FΙ				技術表示箇所
COSL 69/00	LPP		C08L	69/00		LPP	
	LPR					LPR	
C 0 8 K 5/00	KKJ		C08K	5/00		KKJ	
C08L 33/06	LJB		C08L	33/06		LJB	
	LJE			_		LJE	
		審查請求	未請求 請	求項の数4	FD	(全 9 頁)	最終質に続く
(21)出顯番号	特顧平7 -101668		(71)出題	人 390000)103	-	
				日本ジ	-1-	プラスチック	ス株式会社
(22)出顧日 平成7年(1995) 4		14日	東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4			丁目35番4号	
			(72)発明	渚 斎藤	明宏		
				栃木県	真岡市	鬼怒ケ丘2-	2 日本ジーイ
				ープラ	スチッ	クス株式会社	内
			(72)発明	渚 三宅	浩		
				栃木県	真岡市	鬼怒ケ丘2-	2 日本ジーイ
			ープラ	スチッ	クス株式会社	勺	
			(74)代理	人 弁理士	松井	光夫	
			L				

(54) 【発明の名称】 ポリカーポネート系の樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 耐候性、耐衝撃性、耐熱性、成形性のいずれをも満足するようなポリカーボネート (PC) 系樹脂/(メタ) アクリル系樹脂の組成物を提供する。

【構成】 (A) PC 1~99重量部および (B) (メタ) アクリル系樹脂99~1重量部を含み、かつ(A)+(B)=100 重量部に対して (C) ポリオルガノシロキサンおよびポリアルキル (メタ) アクリレートを含む複合ゴムにビニル系単量体がグラフトしてなる複合ゴム系グラフト共重合体 0.5~50重量部を含む樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【讃求項1】 (A) ポリカーボネート系樹脂および/ またはコポリエステルカーボネート系樹脂1~99重量部 および (B) メタクリル系樹脂および/またはアクリル 系樹脂99~1重量部を含み、さらに(A)および(B) の合計100 重量部に対して、(C) ポリオルガノシロキ サンおよびポリアルキル (メタ) アクリレートを含む複 合ゴムにビニル系単量体がグラフトしてなる複合ゴム系 グラフト共重合体0.5~50重量部を含む樹脂組成物。

【請求項2】 (C) 複合ゴム系グラフト共重合体の複 10 合ゴムにおいて、ポリオルガノシロキサンゴム成分3~ 90重量%に対して、ポリアルキル (メタ) アクリレート ゴム成分が97~10重量%の割合で含まれる請求項1記載 の樹脂組成物。

【請求項3】 (C) 複合ゴム系グラフト共重合体にお いて、複合ゴム30~95重量%に対してビニル系単量体が 5~70重量%の割合で含まれる請求項1または2記載の 樹脂組成物。

【請求項4】 さらに、(D)紫外線吸収剤が、(A) および(B)の合計100 重量部に対して0.01~10重量部 20 含まれる請求項1~3のいずれか1項記載の樹脂組成

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ポリカーボネート(以 下、PCと称することがある) 系の樹脂組成物に関す る.

[0002]

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】最 近、自動車外装部品、電子・電気機器のハウジング、建 30 材などの広い用途において、耐候性、耐衝撃性、耐熱 性、成形性のいずれをも満足するような成形材料が求め られている。耐熱性および耐衝撃性に優れたPC系樹脂 と、耐候性および成形性に優れた (メタ) アクリル系樹 脂とをブレンドすれば、これらの特性をバランスよく満 足して好ましい組合せになるといえる。しかしながら、 PC系樹脂と(メタ)アクリル系樹脂とを単にブレンド しただけでは、十分な衝撃強度が得られなかった。

【0003】またPC樹脂にポリメチルメタクリレート (PMMAと称する)樹脂を添加することにより、真珠 40 光沢の成形品が得られることが知られている(特公昭43 -13384号公報)。

【0004】PC系樹脂とPMMA樹脂とのブレンドの 耐衝撃性の改良を目的として、ABS樹脂、MBS樹脂 またはアクリルゴムなどを添加する試みが知られている (特公昭55-7864 号公報、特公昭57-41507号公報)。し かしながら、ABS樹脂、MBS樹脂などを添加した場 合、衝撃強度は改良されるが、耐候性が悪く、各種の外 装用途に使用するには問題がある。また、アクリルゴム を添加した場合、低温下での衝撃強度が急激に低下して 50 ル)プロバン(いわゆるビスフェノールA)、2,2-ビス

しまうので、その使用に制限を受けることになる。

【0005】そこで本発明は、耐候性、耐衝撃性(特に 低温における耐衝撃性)、耐熱性、成形性のいずれをも 満足するようなPC系樹脂/(メタ)アクリル系樹脂の 組成物を提供することを目的とする。

2

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)ポリカ ーボネート系樹脂および/またはコポリエステルカーボ ネート系樹脂1~99重量部および(B)メタクリル系樹 脂および/またはアクリル系樹脂99~1重量部を含み、 さらに (A) および (B) の合計100 重量部に対して、 (C) ポリオルガノシロキサンおよびポリアルキル (メ タ) アクリレートを含む複合ゴムにビニル系単量体がグ ラフトしてなる複合ゴム系グラフト共重合体0.5~50重 量部を含む樹脂組成物を提供するものである。

【0007】本発明においては、成分(A)は、ポリカ ーボネート系樹脂および/またはコポリエステルカーボ ネート系樹脂である。本発明において使用されるポリカ ーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネー ト前駆体とを反応させて得られる芳香族ホモ - またはコ - ポリカーボネートである。 また、 ポリカーボネートは 分岐していてもよい。

【0008】ポリカーボネート系樹脂は一般に、次式: [0009]

[化1] (-O-A-O-C (=O)-)

(上記式中、Aは芳香族ジヒドロキシ化合物の2価の残 基である) で示される繰り返し構造単位を有するものと して特徴づけられる。使用される芳香族ジヒドロキシ化 合物は、官能基としてヒドロキシ基を2個含有し、その それぞれが芳香核の炭素原子に直接結合している、単核 もしくは多核の芳香族化合物である。芳香族ジヒドロキ シ化合物としては特に制限はなく、種々の公知のものを 使用することができる。例として、次式:

[0010]

【化2】

$$HO \longrightarrow (X)_d \longrightarrow (R^b)_q$$

(上記式中、Rª およびRb はそれぞれ独立して、ハロ ゲン原子または一個の炭化水素基であり、Xは-(Rc $-) C (-R^d) - -C (=R^c) - -C -S$ ー、−SO−または−SO2 −であり、Rc およびRd はそれぞれ独立して水素原子または1個の炭化水素基で あり、Re は2価の炭化水素基であり、pおよびqはそ れぞれ独立して0~4の整数であり、dは0または1で ある) で示される化合物が挙げられる。 具体的にはビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1,1-ビス (4-ヒドロ キシフェニル) エタン、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニ 3

(4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2,2-ビス (4-ヒドロ キシフェニル) オクタン、ビス (4-ヒドロキシフェニ ル) フェニルメタン、2,2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチ ルフェニル) プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル) プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ -t- ブチルフェニル) プロパン、2.2-ビス (4-ヒドロキ シー3- ブロモフェニル) プロパン、2,2-ビス (4-ヒドロ キシ-3,5- ジブロモフェニル) プロパンなどのビス (ヒ ドロキシアリール) アルカン類;1,1-ピス(4-ヒドロキ シフェニル) シクロペンタン、1,1-ビス (4-ヒドロキシ 10 フェニル) シクロヘキサン等のビス (ヒドロキシアリ ール) シクロアルカン類;4,4'- ジヒドロキシジフェニ ルエーテル、4,4'- ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニ ルエーテルなどのジヒドロキシジアリールエーテル類; 4,4'- ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'- ジヒ ドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルスルフィドなどのジヒ ドロキシジアリールスルフィド類: 4.4'- ジヒドロキシ ジフェニルスルホキシド、4,4'- ジヒドロキシ-3,3'-ジ メチルフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリ ールスルホキシド類 : 4,4'- ジヒドロキシジフェニルス 20 ルホン、4.4'- ジヒドロキシ-3.3'-ジメチルフェニルス ルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類;4,4' - ビフェノール等を挙げることができるが、これらに限 定されない。これらの中で、特に2,2-ビス (4-ヒドロキ シフェニル) プロパンが好ましく用いられる。 上記以外 の芳香族ジヒドロキシ化合物として、次式:

【0011】 【化3】

(上記式中、Rf はそれぞれ独立して、炭素数1~10個 の炭化水素基もしくはそのハロゲン化物またはハロゲン 原子であり、mは0~4の整数である)で示される化合 物を使用することができる。このような化合物として は、例えばレゾルシン、および3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-プロピルレゾルシン、3-ブチルレ 40 ゾルシン、3-t-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシ ン、3-クミルレゾルシン、2,3,4,6-テトラフルオロレゾ ルシン、2,3,4,6-テトラブロモレゾルシンなどの置換レ ゾルシン;カテコール;ヒドロキノン、および3-メチル ヒドロキノン、3-エチルヒドロキノン、3-プロピルヒド ロキノン、3-ブチルヒドロキノン、3-t-ブチルヒドロキ ノン、3-フェニルヒドロキノン、3-クミルヒドロキノ ン、2,3,5,6-テトラメチルヒドロキノン、2,3,5,6-テト ラ-t- ブチルヒドロキノン、2,3,5,6-テトラフルオロヒ ドロキノン、2,3,5,6-テトラブロモヒドロキノンなどの 50 4

置換ヒドロキノン;および次式:

[0012]

【化4】

て示される2,2,2',2'-テトラヒドロ-3,3,3',3'- テトラメチル-1,1'-スピロビ - [1H-インデン]-7,7'-ジオール等を用いることもできる。

【0013】これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単 独で用いても、また2種以上組合せて用いてもよい。 【0014】ポリカーボネートの製造には、公知の製造 方法が使用でき、例えばの芳香族ジヒドロキシ化合物と カーボネート前駆体(例えば炭酸ジエステル)とを溶融 状態でエステル交換反応させて、ポリカーボネートを合 成する方法: ②溶液中で芳香族ジヒドロキシ化合物とカ ーボネート前駆体 (例えばホスゲン) とを反応させる方 法 (特に界面法) などが挙げられる。これらの製造方法 については、例えば特開平2-175723号公報、特開平2-12 4934号公報、米国特許第4,001,184 号明細書、同第4,23 8,569 号明細書、同第4,238,597 号明細書、同第4,474, 999 号明細書等に記載されている。 ②の方法において、 使用される炭酸ジエステル、触媒等については、上記し た特開平2-175723号公報、特開平2-124934号公報等に記 載のものを好ましく使用できる。そのような炭酸ジエス 30 テルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジトリ ルカーボネート、ピス (クロロフェニル) カーボネー ト、■クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネー ト、ビス (ジフェニル) カーボネート、ジエチルカーボ ネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネー ト、ジシクロヘキシルカーボネート等が挙げられ、また 好ましい触媒としては、例えば本願出願人が特開平4-17 5368号公報において提案した化合物を用いることができ る。例として、(a) アルカリ金属およびアルカリ土類金 属などの金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化 物、水素化物またはアルコラートなどが挙げられる。そ れら化合物の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸 化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭 酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、 炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カ リウム、、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ス テアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホ ウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホ ウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウ ム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン 酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、ビスフェノ

ールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二リチウム 塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム 塩等;水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグ ネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウ ム、炭酸水素パリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水 素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭 酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウ ム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチ ウム、ステアリン酸ストロンチウム等を挙げることがで きるが、これらに限定されない。これらの化合物は単独 10 で用いてもよく、また、二種以上を組合せてもよい。こ れらアルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金 属化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対し て、10-8~10-3モル、より好ましくは10-7~10-6モル、 特に好ましくは10-7~8×10-7モルの量にて使用する。 【0015】また触媒として、上記アルカリ金属化合物 および/またはアルカリ土類金属化合物と共に、(b) 塩 基性化合物を用いてもよい。塩基性化合物の例として は、含窒素化合物、具体的にはテトラメチルアンモニウ ド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチ ルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、ア リールまたはアルカリール基を有するアンモニウムヒド ロキシド類;トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジ メチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級ア ミン類;メチル基、エチル基などのアルキル基、フェニ ル基、トルイル基などのアリール基等を有する2級また は1級アミン類;アンモニア;テトラメチルアンモニウ ムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハ イドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニル 30 ボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボ レート等の塩基性塩類等を挙げることができるが、これ らに限定されない。これらのうち、アンモニウムヒドロ キシド類が特に好ましい。これらの塩基性化合物は、単 独で用いてもよく、また、二種以上を組合せてもよい。 【0016】上記の(a) アルカリ金属化合物および/ま たはアルカリ土類金属化合物および(b) 含窒素塩基性化 合物からなる組合せを、触媒として用いると、高分子量 のポリカーボネートを高い重合活性で得ることができ

【0017】あるいは、触媒として、(a) アルカリ金属 化合物および/またはアルカリ土類金属化合物、(b) 含 窒素塩基性化合物、および(c) ホウ酸および/またはホ ウ酸エステルからなる組合せを用いることができる。こ のような組合せからなる触媒を用いる場合、(a) アルカ リ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物を 上記したような量で用い、(b) 含窒素塩基性化合物を、 **芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、10-6~10-1** モル、特に10-5~10-2モルの量で用いるのが好ましい。 (c) ホウ酸またはホウ酸エステルとしては、一般式:

る。

[0018] 【化5】B (OR) n (OH) 3-n

(式中、Rは水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化 水素基または芳香族炭化水素基であり、nは1~3の整 数である)で示される化合物が好ましい。例としては、 ホウ酸、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸 トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチ ル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸ト リナフチル等が挙げられる。これらのうち、ホウ酸トリ フェニルが特に好ましい。(c) ホウ酸および/またはホ ウ酸エステルを上記(a) および(b) と共に触媒として使 用する場合、その量は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モ ルに対して、10-6~10-1モル、特に10-5~10-2モルであ るのが好ましい。

6

【0019】上記2の方法において使用されるカーボネ ート前駆体としては、例えばハロゲン化カルボニル、ジ アリールカーボネート、ビスハロホルメートが挙げら れ、いずれを使用してもよい。ハロゲン化カルボニルと しては、例えば臭化カルボニル、塩化カルボニル (いわ ムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシ 20 ゆるホスゲン) およびこれらの混合物が挙げられる。ア リールカーボネートとしては、例えばジフェニルカーボ ネート、ジトリルカーボネート、ピス (クロロフェニ ル) カーボネート、■クレジルカーボネート、ジナフチ ルカーボネート、ビス (ジフェニル) カーボネートなど が挙げられる。また、ビスハロホルメートとしては、例 えば2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2,2-ビス (4-ヒドロキシ-3,5- ジクロロフェニル) プロパ ン、ヒドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のビ スクロロホルメートもしくはビスプロモホルメート ; エ チレングリコールなどのグリコール類のビスクロロホル メートもしくはビスプロモホルメート等が挙げられる。 上記したカーボネート前駆体はいずれも有用であるが、 塩化カルボニル (すなわちホスゲン) が好ましい。 【0020】高分子量で熱可塑性のランダムに分枝した

> リカーボネートは、多官能性芳香族化合物を、上記した 芳香族ジヒドロキシ化合物およびカーボネート前駆体と 共に反応させることによって製造できる。有用な多官能 性芳香族化合物の例は、米国特許第3,028,365 号明細 書、同第3,334,154 号明細書、同第4,001,184 号明細書 および同第4,131,575 号明細書に記載がある。そのよう な多官能性芳香族化合物としては、例えば1,1,1-トリス (4- ヒドロキシフェニル) エタン、2,2',2''- トリス(4 - ヒドロキシフェニル) トリイソプロピルベンゼン、α - メチル - α, α', α'- トリス(4- ヒドロキシフェ ニル) -1,4- ジエチルベンゼン、 α , α' , α'' - トリ ス(4- ヒドロキシフェニル) -1,3,5- トリイソプロピル ベンゼン、フロログルシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ (4- ヒドロキシフェニル) ヘプタン-2、1,3,5-トリ(4-

ポリカーボネートを使用することもでき、このようなボ

50 ヒドロキシフェニル) ベンゼン、2,2-ピス-[4,4-(4,4'-

7

ジヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル]-プロパン、ト リメリット酸、トリメリット酸トリクロリド、1,3,5-ベ ンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸等が挙げられ る。

【0021】コポリエステルカーボネート系樹脂は、そ れ自体公知であり、例えば米国特許第3,028,365 号明細 書、同第3,334,154 号明細書、同第3,275,601 号明細 書、同第3,915,926 号明細書、同第3,030,331 号明細 書、同第3,169,121 号明細書、同第3,027,814 号明細書 および同第4,188,314 号明細書に記載されている。

【0022】一般に、コポリエステルカーボネート系樹 脂の製造は、界面重合(すなわち境界分離)、エステル 交換、溶液重合、溶融重合等のプロセスによって行うこ とができるが、界面重合が好ましい。例えば好ましいプ ロセスにおいては、適切な水不混和性の溶剤 (例えば塩 化メチレン等) に反応体を溶解または分散させ、適切な 触媒 (例えばトリエチルアミン等) と苛性水溶液 (例え ばNaOH水溶液)を存在させてpH条件を調節しなが ら、反応体をカーボネート前駆体 (例えばホスゲン) と 接触させる。使用する反応体は、ポリカーボネートのと 20 ころで述べたような芳香族ジヒドロキシ化合物およびカ ーボネート前駆体、ならびに線状ポリエステルの製造に 従来使用されている2官能性のカルボン酸である。使用 できる2官能性カルボン酸としては、脂肪族ジカルボン 酸、芳香族ジカルボン酸、脂肪族 - 芳香族ジカルボン酸 のいずれも使用できる。このような2官能性カルボン酸 は、よく知られており、例えば米国特許第3,169,121 号 明細書に開示がある。このような2官能性カルボン酸の 代表例は、次式:

[0023]

【化6】 $R^1 - (R^2)_{\mathbf{1}} - COOH$

[上記式中、R1 は、カルボキシル基またはヒドロキシ ル基を表し、R2 はアルキレン基: アルキリデン基: 脂 環式基;エチレン性不飽和基を含有するアルキレン、ア ルキリデンもしくは脂環式基; 芳香族基 (例えばフェニ レン基、ビフェニレン基等);非芳香族性の結合を介し て連結した2個以上の芳香族基(例えばアルキレン基、 アルキリデン基などで連結された2個のフェニル基 等);2価のアルアルキル基(例えばトリレン基、キシ リレン基等)を表し、xはR1 がヒドロキシル基の場合 40 には1であり、R1 がカルボキシル基の場合には0また は1である]で示される。好ましいジカルボン酸として は、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフ タル酸等が挙げられる。

【0024】また、成分(A)として、例えば特開平4-249569号公報に開示されたような特定構造のコポリエス テルカーボネートを使用することもできる。

【0025】次に、成分(B)として使用する(メタ) アクリル系樹脂は、特に限定されず、公知のメタクリル 射出成形用、押出成形用の材料を、通常使用することが できる。

【0026】 (メタ) アクリル系樹脂とは、アクリル系 モノマーおよびメタクリル系モノマーの少なくとも1種 を重合して得られる重合体もしくは共重合体である。ア クリル系モノマーもしくはメタクリル系モノマーとして は、例えばメチル (メタ) アクリレート、エチル (メ タ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イ ソプロピル (メタ) アクリレート、エブチル (メタ) ア 10 クリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、ヘキシ ル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレー ト、フェニル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。 特に好ましくはメチルメタクリレートである。また、 (メタ) アクリル系樹脂は、上記した (メタ) アクリレ ートモノマーの他にさらに第3成分として、スチレン系 モノマー (例えばスチレン、α - メチルスチレン、p-メ チルスチレン等)、シアン化ビニルモノマー (例えばア クリロニトリル等) などを共重合成分として含むことが できる。

【0027】(メタ) アクリル系樹脂の分子量は特に制 限はないが、1,000 ~2,000,000 が好ましく、より好ま しくは10,000~300,000 である。

【0028】(メタ)アクリル系樹脂は、公知の製造方 法によって得ることができ、製造方法としては、ラジカ ル重合、塊状重合、溶液重合、懸濁重合などが知られて

【0029】上記した成分(A)および(B)は、

(A) 1~99重量部に対して(B) 99~1重量部、好ま しくは(A)3~97重量部に対して(B)97~3重量部 配合される。(A) が少なすぎると耐熱性、耐衝撃性が 低下し、また(B)が少なすぎると耐候性、成形性が低 下する。

【0030】次に成分(C)は、ポリオルガノシロキサ ンゴム成分とポリアルキル (メタ) アクリレートゴム成 分とが交互に絡み合って複合一体化されている構造を有 する複合ゴムに、1種または2種以上のビニル系単量体 がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体 である。

【0031】このような複合ゴム系グラフト共重合体 は、特開昭64-79257号公報に記載されている方法を用い て製造することができる。

【0032】このような複合ゴムは、乳化重合法によっ て製造するのが適している。まずポリオルガノシロキサ ンゴムのラテックスを調製し、次にアルキル (メタ) ア クリレートゴムの合成用単量体をポリオルガノシロキサ ンゴムラテックスのゴム粒子に含浸させてから、アルキ ル(メタ)アクリレートゴムの合成用単量体を重合させ るのが好ましい。

【0033】ポリオルガノシロキサンゴム成分は、例え 系樹脂およびアクリル系樹脂を使用でき、例えば市販の 50 ば以下に示すオルガノシロキサンおよび架橋剤(I)を

用いて乳化重合により調製することができ、その際、さ らにグラフト交叉剤(I)を併用することができる。 【0034】オルガノシロキサンとしては、例えば、ジ メチルシロキサン等の鎖状オルガノシロキサンが挙げら れる。また、3員環以上、好ましくは3~6員環の各種 の環状オルガノシロキサンを用いることもできる。例え ばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシ クロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキ サン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチ ルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテ 10 ポリオルガノシロキサンゴム成分中0.1 ~30重量%が好 トラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニル シクロテトラシロキサン等が挙げられる。

【0035】これらのオルガノシロキサンを単独でまた は2種以上混合して用いることができる。 これらの使用 量は、好ましくはポリオルガノシロキサンゴム成分中50* 10

*重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。 【0036】架橋剤(I)としては、3官能性または4 官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシ ラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシ ラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n- プロポキシシ ラン、テトラブトキシシラン等を用いることができる。 特に4官能性の架橋剤が好ましく、この中でもテトラエ トキシシランが特に好ましい。架橋剤は単独で用いても よく、また2種以上併用してもよい。架橋剤の使用量は ましい。

【0037】グラフト交叉剤(1)としては、次式: [0038] 【化7】

 $CH_2 = C(R^2) - COO - (CH_2)_P - SiR_{n}O_{(3-n)/2}(I-1)$

[0039]

※ ※【化8】 $CH_2 = CH - SiR^1 n O_{(3-n)/2}$

(I-2)

または

. . . .

★【化9】

[0040]

★20 $HS-(CH_2)_p-SiR_{n}O_{(3-n)/2}$

(I-3)

(上記式中、R1 は低級アルキル基、例えばメチル基、 エチル基、プロピル基等またはフェニル基を表し、R2 は水素原子またはメチル基を表し、nはO、1または2 を表し、pは1~6の整数を表す)で示される単位を形 成し得る化合物が用いられる。上記式 (I-1)の単位 を形成し得る (メタ) アクリロイルオキシシロキサンは グラフト効率が高いため、有効なグラフト鎖を形成する ことが可能であり、高い耐衝撃性を発現するという点で 有利である。なお、式(I-1)の単位を形成し得るも 30 のとしてメタクリロイルオキシシロキサンが特に好まし い。メタクリロイルオキシシロキサンの具体例として は、β-メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチル シラン、ァ-メタクリロイルオキシプロピルメトキシジ メチルシラン、ア・メタクリロイルオキシプロピルジメ トキシメチルシラン、ア・メタクリロイルオキシプロピ ルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロ ピルエトキシジエチルシラン、ァ - メタクリロイルオキ シプロピルジエトキシメチルシラン、δ-メタクリロイ ルオキシブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられ る。これらは単独で用いてもよく、また2種以上併用し てもよい。グラフト交叉剤の使用量は、好ましくはポリ オルガノシロキサンゴム成分中0~10重量%である。

【0041】このポリオルガノシロキサンゴム成分のラ テックスの製造は、例えば米国特許第2891920 号明細 書、同第3294725 号明細書等に記載された方法を用いる ことができる。本発明の実施では、例えばオルガノシロ キサンと架橋剤(I)および所望によりグラフト交叉剤 (1)の混合溶液とを、アルキルベンゼンスルホン酸、

☆で、例えばホモジナイザー等を用いて水と剪断混合する 方法により製造することが好ましい。アルキルベンゼン スルホン酸はオルガノシロキサンの乳化剤として作用す ると同時に重合開始剤ともなるので好適である。この 際、アルキルベンゼンスルホン酸の金属塩、アルキルス ルホン酸の金属塩等を併用すると、グラフト重合を行う 際にポリマーを安定に維持するのに効果があるので好ま LW.

【0042】次に、上記複合ゴムを構成するポリアルキ ル(メタ)アクリレートゴム成分は、以下に示すアルキ ル (メタ) アクリレート、架橋剤 (II) およびグラフト 交叉剤(II)を用いて合成することができる。

【0043】アルキル (メタ) アクリレートとしては、 例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プ ロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチル ヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよび ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレ ート、ハーラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリ 40 レートが挙げられ、特にエブチルアクリレートの使用が 好ましい。

【0044】架橋剤(II)としては、例えばエチレング リコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメ タクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレー ト、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げ られる。

【0045】グラフト交叉剤(II)としては、例えばアリ ルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリ ルイソシアヌレート等が挙げられる。アリルメタクリレ アルキルスルホン酸等のスルホン酸系乳化剤の存在下 ☆50 ートは架橋剤として用いることもできる。これら架橋剤 およびグラフト交叉剤は単独で用いてもよく、また2種 以上併用しても良い。これら架橋剤およびグラフト交叉 剤の合計の使用量は、好ましくはポリアルキル(メタ) アクリレートゴム成分中0.1~20重量%である。

【0046】 ポリアルキル (メタ) アクリレートゴム成 分の重合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸 ナトリウム等のアルカリの水溶液の添加により中和され たポリオルガノシロキサンゴム成分のラテックス中へ上 記アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤およびグラフ ト交叉剤を添加し、ポリオルガノシロキサンゴム粒子へ 10 含浸させた後、通常のラジカル重合開始剤を作用させて 行う。重合の進行と共にポリオルガノシロキサンゴムの 架橋網目に相互に絡んだポリアルキル (メタ) アクリレ ートゴムの架橋網目が形成され、実質上分離できない、 ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メ タ) アクリレートゴム成分との複合ゴムのラテックスが 得られる。なお、本発明の実施に際しては、この複合ゴ ムとしてポリオルガノシロキサンゴム成分の主骨格がジ メチルシロキサンの繰り返し単位を有し、ポリアルキル (メタ) アクリレートゴム成分の主骨格がn-ブチルアク 20 リレートの繰り返し単位を有する複合ゴムが好ましく用 いられる。

【0047】この様にして乳化重合により調製された複 合ゴムは、ビニル系単量体とグラフト共重合可能であ る。この複合ゴムをトルエンにより90°Cで12時間抽出し て測定したゲル含量は80重量%以上であると好ましい。 【0048】また、上記の複合ゴムにおけるポリオルガ ノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレ ートゴム成分の割合は、前者が3~90重量%に対して後 の平均粒子径は0.08~0.6 μmであるのが好ましい。

【0049】上記の複合ゴムにグラフト重合させるビニ ル系単量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、 ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物; メチルメ タクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメ タクリル酸エステル;メチルアクリレート、エチルアク リレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステ ル;アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン 化ビニル化合物等の各種ビニル系単量体が挙げられ、こ る。特に好ましいビニル系単量体はメチルメタクリレー トである。

【0050】ビニル系単量体は、上記した複合ゴム30~ 95重量%に対して5~70重量%の割合で含まれると好ま しい。

【0051】複合ゴム系グラフト共重合体(C)は、上 記ビニル系单量体を上記の複合ゴムのラテックスに加 え、ラジカル重合技術によって一段または多段で重合さ せて得られる複合ゴム系グラフト共重合体ラテックス を、塩化カルシウムまたは硫酸マグネシウム等の金属塩 50 他にさらに、使用目的に応じて、例えば顔料、染料、補

12

を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固することにより 分離、回収することができる。

【0052】このような複合ゴム系グラフト共重合体 (C) は、例えば三菱レイヨン株式会社より、メタブレ ンS-2001として商業的に入手可能である。

【0053】上記した成分(C)複合ゴム系グラフト共 重合体は、(A)および(B)の合計100 重量部に対し て0.5 重量部以上、好ましくは1重量部以上、かつ50重 量部以下、好ましくは40重量部以下配合される。成分

(C) の量が上記の範囲より少ないと、本発明の効果が 発揮されず、上記の範囲より多いと剛性、成形性が低下 する。

【0054】本発明の組成物にはさらに、任意的に、成 分(D) 紫外線吸収剤を、(A) および(B) の合計10 0 重量部に対して0.01~10重量部配合することができ る。紫外線吸収剤はそれ自体公知であり、市販品を使用 することができる。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリ アゾール系化合物、ヒドロキシベンゾフェノン系化合 物、サリチル酸エステル系化合物などが挙げられる。そ のような化合物としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5't-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒド ロキシ-3',5'- ジt-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾー ル、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル) ベンゾト リアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベ ンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'- ジt-ブチ ルフェニル) -5- クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒ ドロキシ-3'-t-ブチル-5- メチルフェニル) -5- クロロ ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'.5'- ビス (α, α - ジメチルベンジル)フェニル] ベンゾトリア 者が97~10重量%であるのが好ましく、また、複合ゴム 30 ゾール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-エトキシー2'-エチルオキザックアシッドビスアニリド等が挙げられ る。紫外線吸収剤として、これらを単独で、また2種以 上組合せて用いることができるが、これらに限定される ものではない。

【0055】本発明の樹脂組成物にはさらに、任意的 に、ヒンダードアミン系安定剤 (HALS)、ヒンダー ドフェノール系安定剤、ホスファイト系安定剤などを併 用することができる。そのような安定剤の具体例として は、ビス (2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジル) セバ れらを単独でまたは2種以上組合せて用いることができ 40 ケート、オクタデシル3-(3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロ キシフェニル) プロピオネート、テトラキス (2,4-ジ-t - ブチルフェニル) 4,4'- ビフェニレン・ジ・ホスホナ イト、トリス (2,4-ジ-t- ブチルフェニル) ホスファイ トなどが挙げられ、これらを単独で、または2種以上組 合わせて使用することができる。上記の安定剤は、

> (A) および (B) の合計100 重量部に対して1重量部 以下の量で配合されることができ、好ましくは0.0005~ 0.5 重量配合される。

【0056】本発明の樹脂組成物には、上記した成分の



強材(金属繊維、金属フレーク、炭素繊維等)、充填剤 (タルク、カーボンブラック、シリカ、酸化チタンな ど)、耐候剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、流動 性改良剤、帯電防止剤、難燃剤等を添加することができ る.

【0057】本発明の樹脂組成物を製造するための方法 に特に制限はなく、通常の方法が満足に使用できる。し かしながら一般に溶融混合法が望ましい。少量の溶剤の 使用も可能であるが、一般に必要ない。装置としては特 に押出機、バンバリーミキサー、ローラー、ニーダー等 10 白色顔料: TiO2。 を例として挙げることができ、これらを回分的または連 続的に運転する。成分の混合順は特に限定されない。 [0058]

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説 明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。 【0059】なお、実施例においては次の化合物を使用 した。

成分(A)

PC: ビスフェノールAとホスゲンより製造された芳香 族ポリカーボネート、塩化メチレン中25℃で測定した固 20 (1) アイゾット衝撃強度 有粘度 0.50 dl/g (商標; レキサン、日本ジーイーブ ラスチックス社製)

成分(B)

PMMA: ポリメチルメタクリレート樹脂(商標; スミ ペックス LG、住友化学株式会社製)

成分(C)

メタブレンS-2001 (商標):メチルメタクリレート-ブ チルアクリレート・ジメチルシロキサンコポリマー、三 菱レイヨン株式会社製

比較成分

14

ABS樹脂: アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン 共重合体(商標: UX 050、宇部サイコン株式会社製) MBS樹脂:メチルメタクリレート - ブタジエン - スチ レン共重合体(カネエース B56、カネカ株式会社製) アクリルゴム: EXL2311、クレハ株式会社製 任意成分

紫外線吸収剤: 2-(2'- ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェ ニル) ベンゾトリアゾール (UV5411、サイアナミッド社

【0060】実施例1および比較例1~3 表1に示す割合(重量部)の各成分および白色顔料(T i O₂) 1 重量部を混合し、260 ℃、150 rpm に設定し た2軸押出機(30 m)にて押出し、ペレットを作成し た。得られたペレットを、設定温度260 °C、金型温度60 ℃の条件で射出成形した。得られた成形品について、ア イゾット衝撃強度を測定し、耐候試験を行った。結果を 表1に示す。

【0061】なお、各試験は以下のようにして行った。

ASTM D256にしたがって、1/8"ノッチ付アイゾ ット衝撃強度を、-30℃にて測定した。

(2) 耐候試験

サンシャイン・ウェザー・O・メーター (SWOM)を 用い、63℃、降雨有りの条件で1000時間照射後、照射前 と比べて変色の度合いを調べた。耐候試験前後の色差 (ΔE)を、分光光度計(日立製作所製、CA35)によっ て測定した。

[0062]

30 【表1】

表 1

	実施例1	比較例 1	比較例 2	比較例3
成分(重量部)				
(A) PC	65	65	65	65
(B) PMMA	20	20	20	20
(C) メタプレンS-2001	15	_	-	-
ABS 樹脂	-	15	-	
MBS 樹脂	-	-	15	
アクリルゴム		_	_	15
紫外線吸収剤	0.5	0.5	0.5	0.5
アイゾット衝撃強度				
(Kg·cm/cm)	50	52	53	11
被模状態"	D	D	D	В
耐候試験				
ΔΕ	6.5	16.0	16. 2	7.0

* D=延性破壞(Ductile) 、B=脆性破壞(Brittle)

[0063]

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、従来のPC系樹 途、特に建材、自動車外装部品、電子・電気機器 脂/(メタ)アクリル系樹脂ブレンドにおいて不足して* ジングのような用途において非常に有用である。

*いた耐候性および耐衝撃性が共に優れている。よって、本発明の樹脂組成物は、これらの特性が要求される用途、特に建材、自動車外装部品、電子・電気機器のハウジングのような用途において非常に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl . ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示質	所
CO8L 51/08	LLT		COBL 51/08	LLT	
67/00	LNZ		67/00	LNZ	